

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

To:

Assistant Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark
Office
Box PCT
Washington, D.C.20231
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 16 August 2000 (16.08.00)	Applicant's or agent's file reference MTU 1610 PCT
International application No. PCT/DE99/03942	Priority date (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)
International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	
Applicant PILLHÖFER, Horst et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
04 July 2000 (04.07.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Henrik Nyberg
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

Form PCT/IB/331 (July 1992)

DE9903942

09/857763
Translation
5060

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference MTU 1610 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE99/03942	International filing date (day/month/year) 09 December 1999 (09.12.99)	Priority date (day/month/year) 10 December 1998 (10.12.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 10/28		
Applicant MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 04 July 2000 (04.07.00)	Date of completion of this report 10 April 2001 (10.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE99/03942

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-4,6,7, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages 5, filed with the letter of 29 March 2001 (29.03.2001),
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. _____, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. 1-7, filed with the letter of 29 March 2001 (29.03.2001),
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 99/03942

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

L. Statement

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

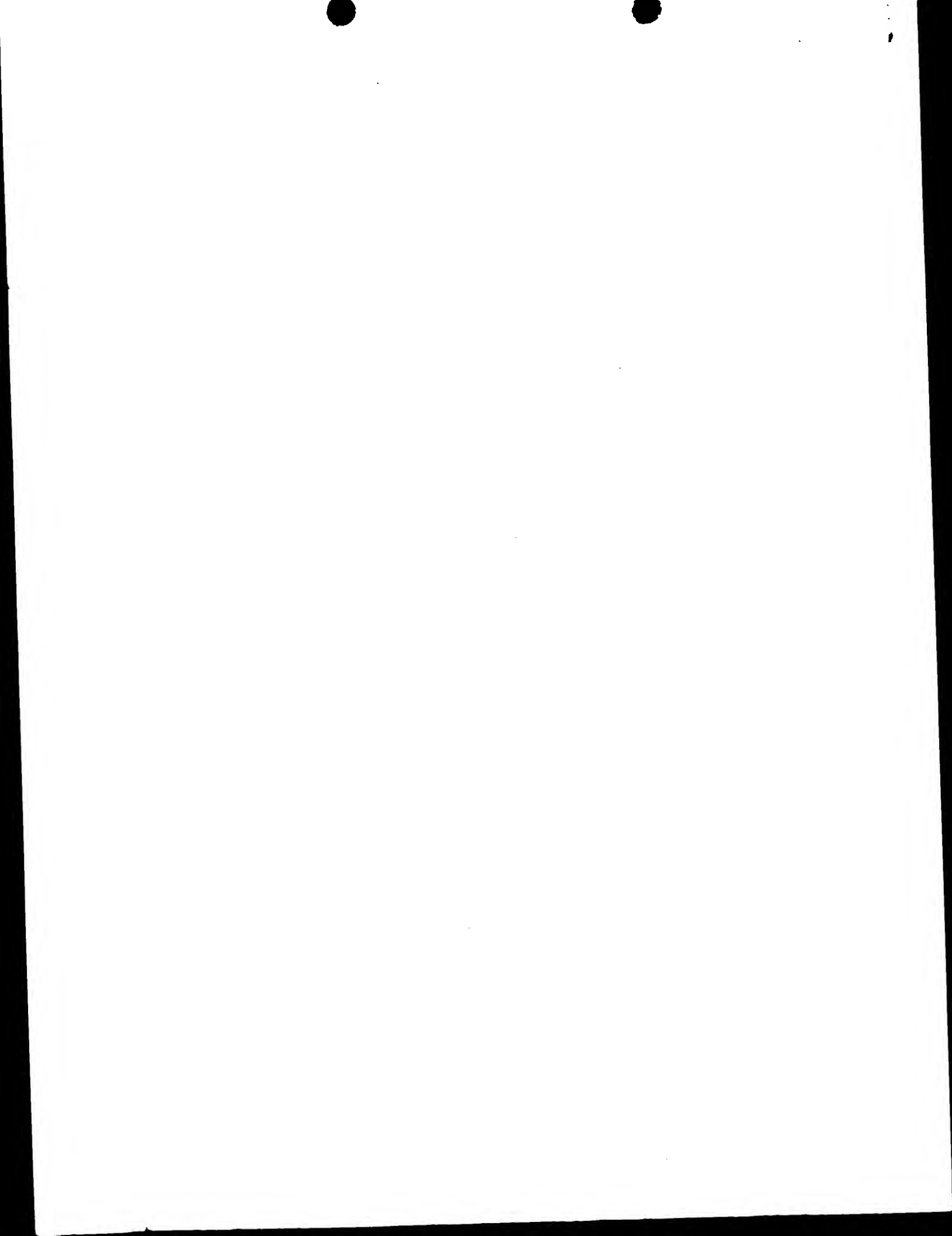
2. Citations and explanations

1. Reference is made to the following document:

D1: GB-A-1 586 501 (ALLOY SURFACES CO INC) 18 March 1981 (1981-03-18).

2. Document D1 discloses a method for coating surfaces of metal bodies, in which a powder mixture is prepared from at least one metal dispensing powder (e.g. Ni_3Al , Ni, Al, Cr), an inert filling powder (e.g. Al_2O_3) and an activator powder consisting of a nonmetal halogenide (e.g. NH_4Cl), the powder mixture being brought into contact with an outer surface of the metal body to be coated and heated; D1 does not disclose that the average particle size of the inert filling powder is approximately the same as the average particle size of the metal dispensing powder.

The claimed method is therefore novel and inventive in relation to D1. The subject matter of Claims 1-7 meets the requirements of PCT Article 33(2), (3) and (4).



PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C23C 10/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/34547 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Juni 2000 (15.06.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/03942 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99) (30) Prioritätsdaten: 198 56 901.7 10. Dezember 1998 (10.12.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH [DE/DE]; Postfach 50 06 40, D-80976 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PILLHÖFER, Horst [DE/DE]; Am Stögenfeld 9a, D-85244 Röhrmoss (DE). FRITSCH, Andreas [DE/DE]; Martin-Huber-Strasse 5a, D-85221 Dachau (DE). DAUTL, Thomas [DE/DE]; Biberfeld 14, D-85229 Markt Indersdorf (DE). SCHESNY, Guido [DE/DE]; Tegernseer Landstrasse 38, D-81451 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Rechenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: METHOD FOR COATING HOLLOW BODIES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM BESCHICHTEN VON HOHLKÖRPERN (57) Abstract <p>The invention relates to a method for coating hollow bodies in which a powder mixture is prepared that is comprised of a metal dispensing powder, of an inert charging powder, and of an activator powder consisting of a metal halogenide. The powder mixture is brought into contact with an inner surface of the hollow body to be coated and is heated. In order to increase the thicknesses of the inner layer, the inert charging powder is prepared with an average particle size which is approximately the same size as the average particle size of the metal dispensing powder.</p> (57) Zusammenfassung <p>Ein Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver aus einem Metallhalogenid bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, inneren Oberfläche der Hohlkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, wobei zur Erhöhung der Innenschichtdicken das inerte Füllpulver mit einer mittleren Partikelgrösse, die ungefähr gleich gross wie die mittlere Partikelgrösse des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden inneren Oberfläche des Körpers, z.B. aus einer Ni-, Co- oder Fe-Basislegierung, in Kontakt gebracht und erwärmt wird.

Zu den bekannten Verfahren zum Diffusionsbeschichten von Bauteilen aus warmfesten Legierungen, wie Ni-, Co- oder Fe-Basislegierungen, gehören die sog. Pulverpackverfahren. Ein derartiges Verfahren wird in der US 3,667,985 offenbart, bei dem die zu beschichtenden Bauteiloberflächen mit einem Spenderpulver aus Titan und Aluminium, dem ein inertes Füllmaterial sowie ein Halogensalz-Aktivator zugemischt wird, in Kontakt gebracht und erhitzt wird. Aus der US 3,958,047 ist ein Pulverpackverfahren bekannt, bei dem das metallische Bauteil mit einem Aluminium und Chrom enthaltenden Spenderpulver in Kontakt gebracht und unter Erhitzen diffusionsbeschichtet wird.

Diese Verfahren eignen sich insbesondere zur Beschichtung der Außenoberflächen metallischer Bauteile, wobei Schichtdicken zwischen 50 und 100 μm erzielt werden. Beim Beschichten von inneren Oberflächen treten jedoch verfahrensimmanente Nachteile auf, so daß die erreichbaren Innenschichtdicken bei relativ komplizierten Geometrien mit engen Spalten, Winkeln oder Hinterschneidungen begrenzt und unzureichend sind und im allgemeinen unter 30 μm liegen. Problematisch ist dabei, daß die Spenderpulver lediglich eine geringe Fließfähigkeit besitzen und die Hohlräume unvollständig füllen. Zudem läßt sich das Spenderpulver nach dem Beschichten nur schwer und nicht rückstandsfrei aus den Hohlräumen entfernen und sintert an den Oberflächen an.

Die genannten Nachteile der Pulverpackverfahren lassen sich zum Teil durch sog. Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren umgehen. Ein solches Verfahren ist aus der US 4,148,275 bekannt, bei dem eine z.B. Aluminium enthaltende Pulvermischung in einer ersten Kammer und die zu beschichtenden, metallischen Bauteile in einer zwei-

ten Kammer eines Behälters angeordnet sind. Das Beschichtungsgas wird durch Erhitzen des Pulvers erzeugt und lagert sich unter Einsatz eines Trägergases an den äußeren und inneren Oberflächen der zu beschichtenden Bauteile ab. Die Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren besitzen jedoch den Nachteil, daß die Vorrichtungen zur Durchführung des Verfahrens, wie z.B. zur Zwangsführung der Beschichtungsgase, im Vergleich zu jenen für die Pulverpackverfahren komplex und teuer sind. Darüber hinaus sind auch hier die erreichbaren Innenschichtdicken begrenzt, weil das Beschichtungsgas bzw. das Spendermetallgas auf seinem Weg durch die Hohlräume des Bauteils verarmt und ein Schichtdickengradient über die Länge des Hohlraums entsteht. Weil die Schichtdicke der Außenbeschichtung verfahrensbedingt über jener der Innenbeschichtung liegt, ist die Lebensdauer der Bauteile infolge der dünneren Innenbeschichtung begrenzt.

Aus der US 4,208,453 ist ein Verfahren zum Diffusionsbeschichten der Innen- und Außenflächen von Bauteilen, wie Gasturbinenschaufeln, bekannt, bei dem eine Pulvermischung aus 10 % Chrom-Spenderpulver mit einer Partikelgröße von 10 bis 20 μm und 90 % Aluminiumoxid-Granulat mit einer Partikelgröße von 100 bis 300 μm besteht. Zudem wird ein Metallhalogenid als Aktivator hinzugefügt. Die Offenbarung beschäftigt sich nicht mit Maßnahmen zur Erhöhung der Schichtdicke in Hohlräumen mit komplizierten Geometrien.

Die DE 30 33 074 A1 offenbart ein Verfahren zur Diffusionsbeschichtung der Innenfläche von Hohlräumen, bei dem ein metallisches Werkstück mit einem aluminisierenden Diffusionspulvergemisch aus 15 % Aluminiumpulver mit einer Teilchengröße von 40 μm und 85 % Tonerdepulver mit einer Teilchengröße von etwa 200 bis 300 μm sowie einem NH_4Cl -Pulver beschichtet werden kann.

Die US 5,208,071 offenbart ein Verfahren zum Aluminisieren eines ferritischen Bauteils mit einem Aluminiumoxid-Schlicker und anschließender Wärmebehandlung, wobei der Schlicker aus wenigstens 10 Gew.-% Chrom, wenigstens 10 Gew.-% inertem Füllmaterial, wenigstens 12 Gew.-% Wasser, einem Binder sowie einem Halogenaktivator besteht und das beschichtete ferritische Bauteil abschließend wärme-

behandelt wird. Die Verwendung eines Schlickers unterscheidet sich verfahrenstechnisch deutlich von einem Pulverpackbeschichtungsverfahren.

5 Aus der GB 2 109 822 A ist ein Metaldiffusionsverfahren bekannt, mit dem Diffusionsbeschichtungen schneller als beim Pulverpackverfahren hergestellt werden können, wobei das Beschichtungspulver locker vorliegt und mit mechanischen Mitteln während der Erwärmung mit dem zu beschichtenden Bauteil, insbesondere auch mit dessen innerer Oberfläche, in Kontakt gehalten wird. Die Zusammensetzung des Beschichtungspulvers kann 10 bis 60 % Chrompulver, 0,1 bis 20 % um Chromhalogenid und Aluminiumoxid umfassen.

Das der vorliegenden Erfindung zugrunde liegende Problem besteht darin, ein Pulverpackverfahren der eingangs beschriebenen Gattung so zu verbessern, daß die Schichtdicken der Innenbeschichtung auch bei Hohlräumen mit verhältnismäßig komplizierten Geometrien ausreichend groß sind.

Die Lösung dieses Problems ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen bzw. mittleren Partikelgröße, die ungefähr gleich groß wie die mittlere Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.

Der Vorteil besteht darin, daß sich bei einer derartigen Wahl der Partikelgrößen die spezifische Dichte erhöhen läßt, ohne daß ein Verklumpen der Pulvermischung, z.B. aufgrund eines zu hohen Anteils des Metallspenderpulvers, auftritt. Ebenso ist gewährleistet, dass kein frühzeitiges Verarmen des Spendermetalls auftritt. Eine derartige Pulvermischung ist gut rieselfähig und findet Zugang in engen Kanten von zu beschichtenden inneren Hohlräumen. Es lassen sich Hohlkörper, wie Leit- und Laufschaufeln von Gasturbinen aus warmfesten Ni-, Co- oder Fe-Basislegierungen, beschichten. Die Schichtdicken der Innenbeschichtung liegen auch in engen Kanten oder Zwickelbereichen der Hohlräume im Bereich von 50 bis 110 μm und gewährleisten somit die Funktion der Innenbeschichtung als Oxidations- und Korrosionsschutzschicht.

In einer bevorzugten Ausgestaltung wird das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von größer als 40 µm bereitgestellt, wodurch eine gute Permeation des Beschichtungsgases durch die Schüttung der Pulvermischung erfolgen kann.

5

Bevorzugt wird die Pulvermischung mit einem Anteil des Metallspenderpulvers von 10 bis 25 Gew.-% bereitgestellt, um das Verklumpen der Pulvermischung zu vermeiden und eine gute Permeation durch die Schüttung zu gewährleisten.

10 Es ist des weiteren zweckmäßig, daß als Metallspenderpulver eine Legierung mit einem Anteil des Spendermetalls von 20 bis 80 Gew.-% bereitgestellt wird, damit aufgrund des hohen Spendermetallanteils eine ausreichend starke Schichtdicke gewährleistet ist.

15 Es kann vorteilhaft sein, daß als Metallspenderpulver eine Mischung aus einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 40 bis 70 Gew.-% und einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 30 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird, so daß die Verarmung des Metallspenders in den beiden Legierungen schrittweise, d.h. mit zeitlicher Verzögerung, erfolgt.

20

Das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver können mit einer durchschnittlichen bzw. mittleren Partikelgröße von 150 µm bereitgestellt werden. Eine derartige Pulvermischung ist gut rieselfähig und füllt die Hohlräume mit den zu beschichtenden Innenoberflächen aufgrund einer vorteilhaften spezifischen Schüttdichte gut aus.

25 Zudem erfolgt eine gute Permeation des Beschichtungsgases durch die Schüttung der Pulvermischung.

Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

30 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert.

In einem ersten Beispiel ist der Hohlkörper einer hohle Turbinen-Leitschaufel einer Gasturbine, die mit einer Oxidations- und Korrosionsschutzschicht versehen wird.

- Der Hohlraum besitzt eine Länge von etwa 160 mm. Seine inneren Oberflächen sind zwischen 2 und 6 mm beabstandet und laufen an zwei gegenüberliegenden Endabschnitten zusammen. Zur Beschichtung der inneren Oberflächen der Leitschaufeln wird eine Pulvermischung aus etwa 20 Gew.-% Metallspenderpulver und etwa 80-
5 Gew.-% inertem Füllpulver bereitgestellt. Als Metallspenderpulver wird AlCr und als inertes Füllpulver Al_2O_3 gewählt. Der Schmelzpunkt von AlCr liegt wenigstens etwa 100 °C über der Beschichtungstemperatur von etwa 800 °C - 1200 °C, so daß kein Diffusionsverbinden der Metallpartikel untereinander bzw. ein Verklumpen auftritt.
- 10 Der Anteil eines Aktivatorpulvers beträgt etwa 3 Gew.-%, wobei AlF_3 , d.h. eine Halogenidverbindung, gewählt wird. Als Verbindung für das Aktivatorpulver kommt z.B. auch CrCl_3 in Betracht. Eine solche Verbindung muß einen niedrigen Dampfdruck bei der Beschichtungstemperatur aufweisen, damit sie während des gesamten Beschichtungsprozesses erhalten bleibt. Zudem wird eine Halogenidverbindung des Spendermetalls, hier Aluminium, eingesetzt, um eine Agglomeration infolge einer chemischen Reaktion des Halogens mit dem Spendermetall zu vermeiden.
- 15

Die durchschnittliche Partikelgröße des inertes Füllpulvers beträgt 100 µm und ist deutlich größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers, die 60 µm beträgt.

- 20 Der Anteil von Aluminium, d.h. des Metallspenders, an dem Metallspenderpulver beträgt 50 Gew.-%.

- Die so bereitgestellte Pulvermischung wird in den Hohlraum der Leitschaufeln zur Beschichtung der inneren Oberflächen eingefüllt. Die anschließende Beschichtung erfolgt bei 1080 °C und einer Haltezeit von 6 h, wobei die Außenbeschichtung, d.h. die Beschichtung der äußeren Oberflächen der Leitschaufel, gleichzeitig in einem Einstufenprozeß mit einem herkömmlichen Pulverpackverfahren oder auch durch ein Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren erfolgen kann.
- 25

- 30 Der Al-Gehalt in der Schicht liegt bei der auf diese Weise abgeschiedenen Innenbeschichtung zwischen 30 und 35 Gew.-%.

Bei einem zweiten Beispiel wird wieder ein inertes Füllpulver (Al_2O_3) mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von etwa 100 μm gewählt, das etwa 80 Gew.-% der Pulvermischung ausmacht. Als Aktivatorpulver wird AlF_3 mit etwa 3 Gew.-% eine Pulvermischung gewählt und zugemischt.

5

Im Unterschied zu Beispiel 1 besteht das Metallsponderpulver, das einen Anteil von etwa 20 Gew.-% an der Pulvermischung ausmacht, aus zwei Fraktionen. Die erste Fraktion ist eine Legierung aus AlCr , bei der der Anteil von Aluminium 50 Gew.-% beträgt. In der zweiten Fraktion ist der Anteil des Spendermetalls, Aluminium, geringer und beträgt 30 Gew.-%. Mit dieser Maßnahme läßt sich der Beschichtungsprozeß in der Weise optimieren, daß zunächst die Fraktion mit dem geringeren Al-Gehalt verarmt, der Beschichtungsprozeß jedoch durch die Fraktion mit dem größeren Al-Gehalt fortgesetzt wird. Auf diese Weise läßt sich die Duktilität der Schichten auf den inneren Oberflächen der Leitschaufel vergrößern.

15

Der Al-Gehalt in den inneren Schichten beträgt 24 bis 28 Gew.-%. Die Innenschichtdicken liegen zwischen 65 und 105 μm und damit deutlich über den mit herkömmlichen (Pulverpack-)Verfahren erzielbaren Schichtdicken.

20 In einem dritten Beispiel ist der Hohlkörper eine hohle Turbinen-Leitschaufel einer Gasturbine, die mittels eines Pulverpackbeschichtungsverfahrens mit einer Oxidations- und Korrosionsschutzschicht versehen wird. Der längliche Hohlraum ist etwa 180 mm lang. Die inneren Oberflächen sind zwischen 2 und 6 mm beabstandet und laufen an zwei gegenüberliegenden, längsseitigen Endabschnitten zusammen. Zur
25 Beschichtung der inneren Oberfläche der Leitschaufel wird eine Pulvermischung aus etwa 15 Gew.-% Metallsponderpulver und knapp unter 85 Gew.-% inertem Füllpulver bereitgestellt. Der Anteil des Metallsponderpulvers kann je nach Einsatzfall im Bereich von 10 bis 25 Gew.-% liegen. Das Metallsponderpulver ist AlCr und das inerte Füllpulver ist Al_2O_3 . Als Aktivatorpulver wird eine Halogenverbindung wie AlF_3 eingesetzt, dessen Anteil etwa 3 Gew.-% beträgt. Das Aktivatorpulver ist somit einer Halogenidverbindung des Spendermetalls Al.
30

- Die mittlere Partikelgröße des inerten Füllpulvers ist ungefähr gleich groß wie die mittlere Partikelgröße des Metallspenderpulvers und beträgt 150 μm . Der Anteil des Spendermetalls Al an dem Metallspenderpulver, das eine Legierung ist, beträgt 50 Gew.-%. Die spezifische Dichte einer derartigen Pulverpackmischung ist nicht
- 5 aufgrund eines hohen Anteils des Metallspenderpulvers, sondern aufgrund der gewählten Partikelgrößenverteilung hoch. Bei dieser Schüttung der Pulverpackmischung erfolgt eine ausreichend Permeation der aus der Halogenidverbindung stammenden Beschichtungsgase.
- 10 Für die Beschichtung der inneren Oberfläche der Turbinen-Leitschaufel wird die so bereitgestellte Pulvermischung in deren Hohlraum eingefüllt. Bei der gewählten Partikelgrößenverteilung des inerten Füllpulvers und des Metallspenderpulvers ist die Schüttung gut rieselfähig und findet auch Zugang zu den engen Kanten des Hohlraums. Die anschließende Beschichtung erfolgt bei 1080°C und einer Haltezeit von 6
- 15 h. Sie kann gleichzeitig mit der Außenbeschichtung, d.h. der Beschichtung der äußeren Oberfläche der Turbinen-Leitschaufel, die nach einem herkömmlichen Pulverpackverfahren oder auch durch ein Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren erfolgen kann, durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Beschichtung bei mehreren Turbinen-Leitschaufeln gleichzeitig durchgeführt.
- 20 Der Al-Gehalt in der auf diese Weise abgeschiedenen Innenbeschichtung liegt zwischen 30 und 35 Gew.-% und mithin in einem sehr vorteilhaften Bereich, d.h. es tritt z. B. keine Versprödung der Schicht auf.
- 25 Die Schichtdicken liegen auch in engen Kanten oder Zwickelbereich der Hohlräume im Bereich von 60 bis 110 μm , so daß die Funktion der Innenbeschichtung als Oxidations- und Korrosionsschutz gewährleistet ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver aus einem Metallhalogenid bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, inneren Oberfläche des Hohlkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das inerte Füllpulver mit einer mittleren Partikelgröße, die ungefähr gleich groß wie die mittlere Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von größer als 40 μm bereitgestellt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermischung mit einem Anteil des Metallspenderpulvers von 10 bis 25 Gew.-% bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallspenderpulver eine Legierung mit einem Anteil des Spendermetalls von 20 bis 80 Gew.-% bereitgestellt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallspenderpulver eine Mischung aus einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 40 bis 70 Gew.-% und einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 30 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermischung mit einem Aktivatorpulveranteil von 2 bis 5 Gew.-% bereitgestellt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für das Aktivatorpulver ein Metallhalogenid des Spendermetalls ausgewählt wird.
- 5 8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Spendermetallpulver AlCr ausgewählt wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als inertes Füllpulver Al_2O_3 ausgewählt wird.
- 10 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulvermischung auf eine Beschichtungstemperatur von 800 °C bis 1200 °C erwärmt wird.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Metallspenderpulver und das interte Füllpulver mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 150 µm bereitgestellt werden.



4
1
2

1
2

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

REC'D 12 APR 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts MTU 1610 PCT	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/DE99/03942	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 09/12/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 10/12/1998
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C23C10/28		
Anmelder MTU MOTOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH et al		



- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

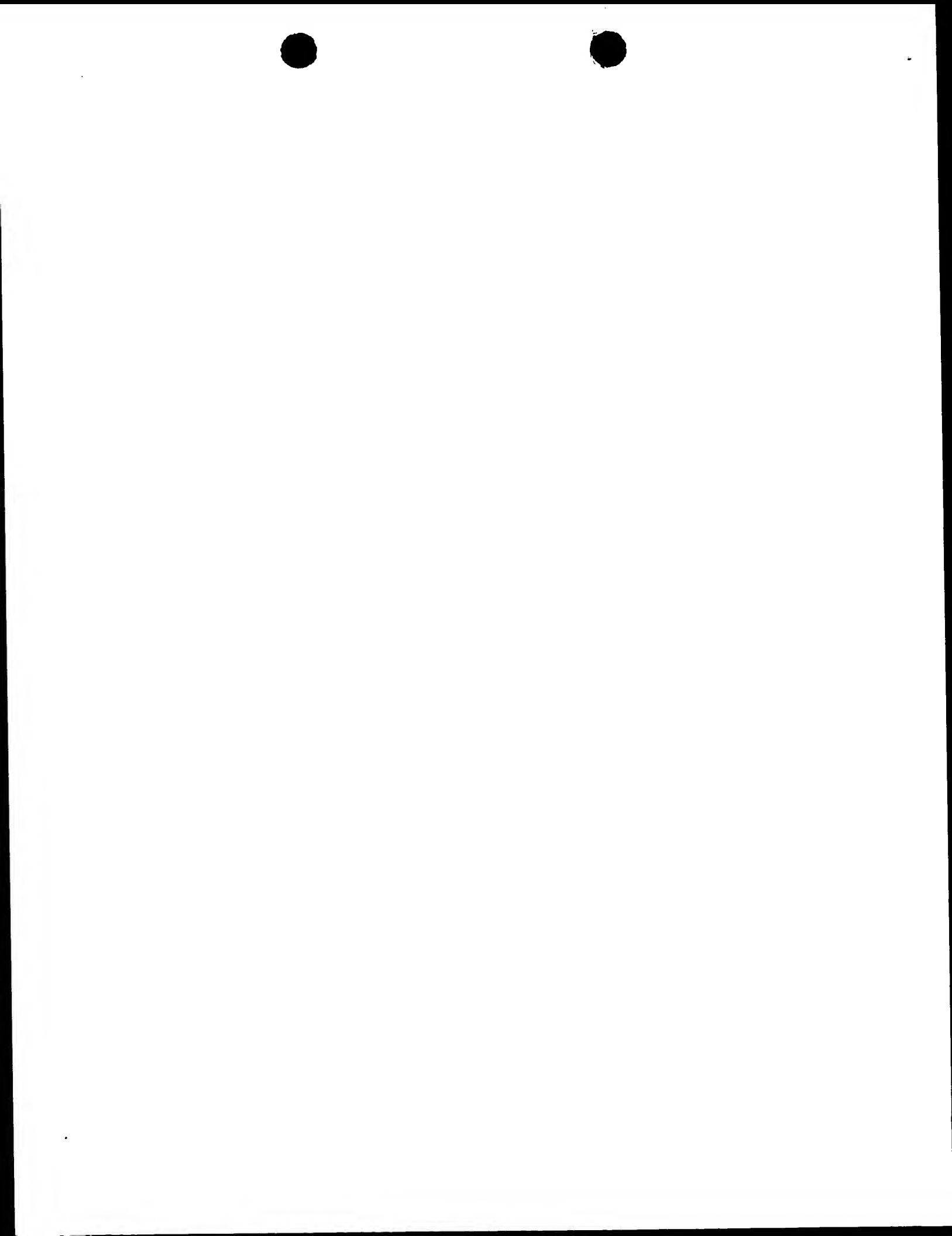
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 04/07/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 10.04.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Schmidt, O  Tel. Nr. +49 89 2399 8438



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-4,6,7 ursprüngliche Fassung

5 eingegangen am 29/03/2001 mit Schreiben vom 28/03/2001

Patentansprüche, Nr.:

1-7 eingegangen am 29/03/2001 mit Schreiben vom 28/03/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:



☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



ABSCHNITT V.:

1. Es wird auf das folgende Dokument D1 verwiesen:

D1: GB-A-1 586 501 (ALLOY SURFACES CO INC) 18. März 1981 (1981-03-18)

2. Dokument D1 offenbart ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen von Metallkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus mindestens einem Metallspenderpulver (z.B. Ni_3Al , Ni, Al, Cr) einem inerten Füllpulver (z.B. Al_2O_3) und einem Aktivatorpulver aus einem Nichtmetallhalogenid (z.B. NH_4Cl) bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, äußeren Oberfläche des Metallkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, wobei in D1 nicht offenbart ist, daß die mittlere Partikelgröße des inerten Füllpulvers ungefähr gleich groß ist wie die mittlere Partikelgröße des Metallspenderpulvers.

Das anmeldungsgemäße Verfahren ist somit gegenüber D1 sowohl neu als auch erfinderisch. Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 erfüllt die Bedingungen des Artikels 33(2)(3)(4) PCT.

- Der Hohlraum besitzt eine Länge von etwa 160 mm. Seine inneren Oberflächen sind zwischen 2 und 6 mm beabstandet und laufen an zwei gegenüberliegenden Endabschnitten zusammen. Zur Beschichtung der inneren Oberflächen der Leitschaufeln wird eine Pulvermischung aus etwa 20 Gew.-% Metallspenderpulver und etwa 80-
5 Gew.-% inertem Füllpulver bereitgestellt. Als Metallspenderpulver wird AlCr und als inertes Füllpulver Al₂O₃ gewählt. Der Schmelzpunkt von AlCr liegt wenigstens etwa 100 °C über der Beschichtungstemperatur von etwa 800 °C - 1200 °C, so daß kein Diffusionsverbinden der Metallpartikel untereinander bzw. ein Verklumpen auftritt.
- 10 Der Anteil eines Aktivatorpulvers beträgt etwa 3 Gew.-%, wobei AlF₃, d.h. eine Halogenidverbindung, gewählt wird. Als Verbindung für das Aktivatorpulver kommt z.B. auch CrCl₃ in Betracht. Eine solche Verbindung muß einen niedrigen Dampfdruck bei der Beschichtungstemperatur aufweisen, damit sie während des gesamten Beschichtungsprozesses erhalten bleibt. Zudem wird eine Halogenidverbindung des Spendermetalls, hier Aluminium, eingesetzt, um eine Agglomeration infolge einer chemischen Reaktion des Halogens mit dem Spendermetall zu vermeiden.
- 15 ~~Die durchschnittliche Partikelgröße des inertes Füllpulvers beträgt 100 µm und ist deutlich größer als die Partikelgröße des Metallspenderpulvers, die 60 µm beträgt.~~
- 20 Der Anteil von Aluminium, d.h. des Metallspenders, an dem Metallspenderpulver beträgt 50 Gew.-%.
- 25 Die so bereitgestellte Pulvermischung wird in den Hohlraum der Leitschaufeln zur Beschichtung der inneren Oberflächen eingefüllt. Die anschließende Beschichtung erfolgt bei 1080 °C und einer Haltezeit von 6 h, wobei die Außenbeschichtung, d.h. die Beschichtung der äußeren Oberflächen der Leitschaufel, gleichzeitig in einem Einstufenprozeß mit einem herkömmlichen Pulverpackverfahren oder auch durch ein Gasdiffusionsbeschichtungsverfahren erfolgen kann.
- 30 Der Al-Gehalt in der Schicht liegt bei der auf diese Weise abgeschiedenen Innenbeschichtung zwischen 30 und 35 Gew.-%.



Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Hohlkörpern, bei dem eine Pulvermischung aus einem Metallspenderpulver, einem inerten Füllpulver und einem Aktivatorpulver aus einem Metallhalogenid bereitgestellt wird, die Pulvermischung mit einer zu beschichtenden, inneren Oberfläche des Hohlkörpers in Kontakt gebracht und erwärmt wird, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Füllpulver mit einer mittleren Partikelgröße, die ungefähr gleich groß wie die mittlere Partikelgröße des Metallspenderpulvers ist, bereitgestellt wird, dass das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer durchschnittlichen Partikelgröße von größer als $40\mu\text{m}$ bereitgestellt werden, und dass eine Pulvermischung mit einem Anteil des Metallspenderpulvers von 10 bis 25 Gew.-% bereitgestellt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallspenderpulver eine Legierung mit einem Anteil des Spendermetalls von 20 bis 80 Gew.-% bereitgestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallspenderpulver eine Mischung aus einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 40 bis 70 Gew.-% und einer Legierung mit einem Spendermetallanteil von 30 bis 50 Gew.-% bereitgestellt wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Pulvermischung mit einem Aktivatorpulveranteil von 2 bis 5 Gew.-% bereitgestellt wird.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für das Aktivatorpulver ein Metallhalogenid des Spendermetalls ausgewählt wird.
6. Verfahren nach einem oder anderen der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Spendermetallpulver AlCr ausgewählt wird.



MTU 1610 PCT

9

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallspenderpulver und das inerte Füllpulver mit einer mittleren Partikelgröße von etwa 150 μm bereitgestellt werden.

5

GEAENDERTES BLATT

EMPfangszeit 29. MÄR. 14:10

Ausdruckszeit 20. MÄR. 14.10



A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C23C10/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 586 501 A (ALLOY SURFACES CO INC) 18. März 1981 (1981-03-18) Seite 2, Zeile 37 - Zeile 51 <i>Page 2, Line 37 - Line 51</i>	1-11
X	EP 0 837 153 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 22. April 1998 (1998-04-22) Spalte 4, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 8 <i>Column 4, line 43 - Column 5, line 8</i> Ansprüche <i>claims</i>	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198446 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1984-285729 XP002137950 & JP 59 177360 A (KASHIMA ENGINEERING KK), 8. Oktober 1984 (1984-10-08) Zusammenfassung <i>Abstract</i>	1,7-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2000

 Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Riba Vilanova, M



1

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/03942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C23C10/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 586 501 A (ALLOY SURFACES CO INC) 18 March 1981 (1981-03-18) page 2, line 37 - line 51	1-11
X	EP 0 837 153 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 22 April 1998 (1998-04-22) column 4, line 43 -column 5, line 8 claims	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198446 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1984-285729 XP002137950 & JP 59 177360 A (KASHIMA ENGINEERING KK), 8 October 1984 (1984-10-08) abstract	1,7-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 May 2000

Date of mailing of the international search report

26/05/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Riba Vilanova, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/03942

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1586501	A	18-03-1981	US 4208453 A	17-06-1980
			CA 1144431 A	12-04-1983
			DE 2725566 A	22-12-1977
			FR 2384031 A	13-10-1978
			FR 2384032 A	13-10-1978
			SE 7702933 A	12-12-1977
			US 4260654 A	07-04-1981
			GB 1586502 A	18-03-1981
			SE 7702934 A	22-06-1978
			US 4290391 A	22-09-1981
			US 4308160 A	29-12-1981
EP 0837153	A	22-04-1998	US 6022632 A	08-02-2000
			JP 10130863 A	19-05-1998
			SG 53074 A	28-09-1998
			US 6045863 A	04-04-2000
JP 59177360	A	08-10-1984	JP 1379639 C	28-05-1987
			JP 61045701 B	09-10-1986

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C23C10/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 586 501 A (ALLOY SURFACES CO INC) 18. März 1981 (1981-03-18) Seite 2, Zeile 37 - Zeile 51	1-11
X	EP 0 837 153 A (UNITED TECHNOLOGIES CORP) 22. April 1998 (1998-04-22) Spalte 4, Zeile 43 - Spalte 5, Zeile 8 Ansprüche	1-11
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198446 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1984-285729 XP002137950 & JP 59 177360 A (KASHIMA ENGINEERING KK), 8. Oktober 1984 (1984-10-08) Zusammenfassung	1,7-9

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Mai 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

26/05/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Riba Vilanova, M

INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/03942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1586501 A	18-03-1981	US 4208453 A	17-06-1980
		CA 1144431 A	12-04-1983
		DE 2725566 A	22-12-1977
		FR 2384031 A	13-10-1978
		FR 2384032 A	13-10-1978
		SE 7702933 A	12-12-1977
		US 4260654 A	07-04-1981
		GB 1586502 A	18-03-1981
		SE 7702934 A	22-06-1978
		US 4290391 A	22-09-1981
		US 4308160 A	29-12-1981
EP 0837153 A	22-04-1998	US 6022632 A	08-02-2000
		JP 10130863 A	19-05-1998
		SG 53074 A	28-09-1998
		US 6045863 A	04-04-2000
JP 59177360 A	08-10-1984	JP 1379639 C	28-05-1987
		JP 61045701 B	09-10-1986

the cavities having the internal surfaces to be coated well on account of an advantageous specific bulk density. In addition, there is good permeation of the coating gas through the bed of the powder mixture.

5

Further configurations of the invention are described in the subclaims.

10

The invention is explained in more detail below with reference to examples.

In a first example, the hollow body is a hollow turbine guide vane of a gas turbine, which is provided with an oxidation-resistant and corrosion-resistant layer.

15

The cavity has a length of approximately 160 mm. Its inner surfaces are spaced apart at between 2 and 6 mm and converge at two opposite end sections. To coat the inner surfaces of the guide vanes, a powder mixture comprising approximately 20% by weight of metal donor powder and approximately 80% by weight of inert filler powder is provided. AlCr is selected as the metal donor powder, and Al_2O_3 is selected as the inert filler powder. The melting point of AlCr is at least approximately 100°C higher than the coating temperature of approximately 800°C - 1200°C , so that there is no diffusion bonding of the metal particles to one another or agglomeration.

25

An activator powder forms approximately 3% by weight, the powder selected being AlF_3 , i.e. a halide compound. Another example of a suitable activator powder is CrCl_3 . A compound of this type has to have a low vapour pressure at the coating temperature, so that it is retained throughout the entire coating process. Moreover, a halide compound of the donor metal, in this case aluminum, is used, in order to avoid agglomeration as a result of a chemical reaction of the halogen with the donor metal.

30

35



Patent claims

1. A process for coating hollow bodies, in which a powder mixture comprising a metal donor powder, an inert filler powder and an activator powder comprising a metal halide is provided, the powder mixture is brought into contact with an inner surface, which is to be coated, of the hollow body and is heated, characterized in that the inert filler powder is provided with a mean particle size which is approximately the same as the mean particle size of the metal donor powder.
2. The process as claimed in claim 1, characterized in that the metal donor powder and the inert filler powder are provided with a mean particle size of greater than 40 μm .
3. The process as claimed in claim 1 or 2, characterized in that a powder mixture with a metal donor powder content of 10 to 25% by weight is provided.
4. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that an alloy with a donor metal content of 20 to 80% by weight is provided as the metal donor powder.
5. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that a mixture of an alloy with a donor metal content of 40 to 70% by weight and an alloy with a donor metal content of 30 to 50% by weight is provided as the metal donor powder.
6. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that a powder mixture with an activator powder content of 2 to 5% by weight is provided.
7. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that a metal halide of the donor metal is selected for the activator powder.

8. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that AlCr is selected as the donor metal powder.

9. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that Al_2O_3 is selected as the inert filler powder.

10. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that the powder mixture is heated to a coating temperature of 800°C to 1200°C .

11. The process as claimed in one or more of the preceding claims, characterized in that the metal donor powder and the inert filler powder are provided with a mean particle size of approximately $150\ \mu\text{m}$.

